

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 57-063351

(43)Date of publication of application : 16.04.1982

(51)Int.Cl.

C08L 57/06
C08G 77/00
// C09D 3/82

(21)Application number : 55-139086

(71)Applicant : KANEGAFUCHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 03.10.1980

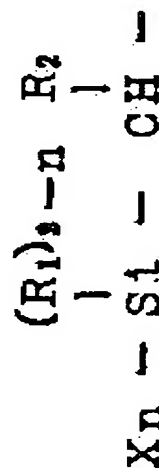
(72)Inventor : KATO YASUSHI
FURUKAWA HISAO

(54) COMPOSITION HAVING IMPROVED POT LIFE

(57)Abstract:

PURPOSE: A composition, consisting of a specific curing catalyst and a vinyl resin containing a hydrolyzable silyl group, and having improved pot life in an opened state, and useful for a coating material and coating agent.

CONSTITUTION: 100pts.wt. vinyl resin, generally expressed by the formula (X_n are hydrolyzable groups; R₁ and R₂ are 1W10C alkyl, aryl or aralkyl; n is a integer 1W3), and having silyl groups, the main chain consisting of a vinyl polymer substantially and at least one silicon group linked to a hydrolyzable group at the end or side chain thereof in one molecule is incorporated with 0.01W10pts.wt. mercaptide organotin compound having Sn-S bonds, a sulfide organotin compound having Sn=S bonds, an organic carboxylic acid (anhydride) or their mixture with a carboxylic acid organotin compound as a curing catalyst. The pot life is further improved by adding a hydrolyzable ester compound or alkyl alcohol.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑬ 日本国特許庁 (JP)
 ⑭ 公開特許公報 (A)

⑮ 特許出願公開

昭57—63351

① Int. Cl.³
 C 08 L 57/06
 C 08 G 77/00
 // C 09 D 3/82

識別記号

庁内整理番号

6911-4J

7019-4J

6779-4J

③ 公開 昭和57年(1982)4月16日

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 7 頁)

② ポットライフの改善された組成物

⑥ 発明者 古川久夫

神戸市垂水区塩屋町字滝ヶ平96
 -1三青荘

⑦ 特 願 昭55-139086

⑧ 出 願 昭55(1980)10月3日

⑦ 出 願 人 鐘淵化学工業株式会社

⑨ 発 明 者 加藤康

大阪市北区中之島3丁目2番4
 号

神戸市長田区片山町1丁目27-14

⑩ 代 理 人 弁理士 浅野真一

明 細 書

1. 発明の名称

ポットライフの改善された組成物

2. 特許請求の範囲

1. 主鎖が、実質的にビニル系重合体からなり、末端あるいは側鎖に加水分解性基と結合した結晶性を1分子中に少なくとも1個有するシリル基含有ビニル系樹脂100重量部と硬化触媒101~10重量部からなる組成物。
2. 硬化触媒が、 $Se-S$ 結合を有するメルカプチド型有機錫化合物である特許請求の範囲第1項記載の組成物。
3. 硬化触媒が、 $Sn=S$ 結合を有するスルフィド型有機錫化合物である特許請求の範囲第1項記載の組成物。
4. 硬化触媒が、カルボン酸型有機錫化合物と $Sn-S$ 結合を有するメルカプチド型有機錫化合物との混合物であり、混合割合が1:0.1~2.0の範囲である特許請求の範囲第1項記載の組成物。

5. 硬化触媒が、カルボン酸型有機錫化合物と $Sn=S$ 結合を有するスルフィド型有機錫化合物との混合物であり、混合割合が1:0.1~2.0の範囲である特許請求の範囲第1項記載の組成物。

6. 硬化触媒が、カルボン酸型有機錫化合物と有機カルボン酸との混合物であり、混合割合が1:0.1~2.0の範囲である特許請求の範囲第1項記載の組成物。

7. 硬化触媒が、カルボン酸型有機錫化合物と有機カルボン酸無水物との混合物であり、混合割合が1:0.1~2.0の範囲である特許請求の範囲第1項記載の組成物。

8. 硬化触媒が、有機カルボン酸化合物である特許請求の範囲第1項記載の組成物。

9. 硬化触媒が、有機カルボン酸無水物である特許請求の範囲第1項記載の組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、末端あるいは側鎖に加水分解性シリル基を含有するビニル系樹脂と硬化触媒とが

らなる組成物であり、特に開放状態でのポットライフの改善された組成物に関する。

本発明者らは、末端あるいは側鎖に加水分解性基を有するシリル基を含有するビニル系樹脂が、ビニル系樹脂の特徴である高光沢、耐候性、耐変色性等の優れた特徴だけでなく、加水分解性シリル基による無機物に対する密着性の向上、さらに水分特に大気中の水分による常温架橋で緻密な網状構造を形成し、耐溶剤性、耐水性、耐熱性、高い硬度、耐候性の優れた樹脂となることを見出し先に特許出願をおこなっている（特開昭54-36395）。

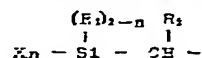
しかし、これら加水分解性基を有するシリル基含有ビニル系樹脂は、硬化触媒を用い硬化させることにより優れた硬化樹脂が得られるが、特に加水分解性基を3個有するシリル基を含むビニル系樹脂は硬化触媒を含む混合、開放状態でのポットライフが短いという欠点を有している。ポットライフを改善するための特許出願もなされており、例えば米国特許4,043,953には

水酸基、カルボン酸基、アミド基等の活性水素基を含む単量体を除いた $\text{OSi}=\text{C}=\text{C}$ 基を含む単量体とアクリレートアルコキシシラン、メタクリレートアルコキシシラン又はビニルアルコキシシランとを共重合させて得られる重合有機シランに、重合有機シランの重量を基準にして0.5～1.5重量%の式 $\text{XnSi}(\text{OR})_{3-n}$ （ただし、Xは炭素数1～12の有機基、Rはメチル、エチル、2-メトキシメチル、2-エトキシエチル又は炭素数5以下のアルキル基、nは0.1又は2）の加水分解反応性シラン単量体を加えることにより硬化触媒存在下のポットライフの改善を行つている。この場合、硬化触媒としては、ポートルエンスルホン酸、n-ブチルリン酸、等の有機酸；ナフテン酸銀、ジブチル酸ジラウレート、ステアリン酸鉄、オクテン酸鉛等の有機酸の金属塩；イソプロンジアミン、メチレンジアミン、イミダゾール等の有機アミンを0.1～5重量%、好ましくは0.2～1重量%使用することが示されている。しかし実施例において

ポットライフは、重合有機シラン、加水分解反応性シラン単量体と硬化触媒を密封下で保存し測定がおこなわれてはいるが、本発明に示される様な実用上重要な開放状態でのポットライフに関しては記載されていない。実際、上記米国特許に示される重合有機シランと加水分解反応性シラン単量体及び硬化触媒を用い、開放状態でのポットライフを測定した場合、満足な結果が得られるのは有機アミンを使用する場合のみであり、他の場合はポットライフは短い。しかし有機アミンを用いて硬化樹脂を得た場合、有機アミンによる着色が問題となり他の触媒系の開発が望まれていた。

本発明者らは鋭意検討の結果、特殊な硬化触媒を用いることによりポットライフの改善がなされることを見出し、本発明に至つた。

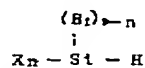
本発明の樹脂においては、1分子中に少くとも1個、好ましくは2個以上の加水分解性基を含有し、該シリル基の多くは、



（ただし、Xは加水分解性基、 R_1 、 R_2 は水素又は炭素数1～10までのアルキル基、アリール基又はアラキル基を示し、nは1,2,3の整数である）で示される。

本発明のシリル基含有ビニル系樹脂の製造は、種々の方法で可能であるが以下に示す、④炭素一炭素二重結合を有するビニル系樹脂とヒドロシランとによるヒドロシリル化反応、及び⑤ビニル系化合物と重合性二重結合を有するシリル化合物との共重合による方法が工業的に有効な方法である。以下に詳細説明する。

④ 本発明のシリル基含有ビニル系樹脂は、ヒドロシラン化合物を炭素一炭素二重結合を有するビニル系樹脂と遷移金属の触媒下で反応させることにより容易に製造される。本発明において使用されるヒドロシラン化合物は次の一般式を有するものである。



（式中、 R_1 は炭素数1～10までのアルキル

ル基、アリール基、アラルキル基より選ばれる1個の炭化水素基、Xはハロゲン、アルコキシ、アシロキシ、アミノキシ、フェノキシ、チオアルコキシ、アミノ基より選ばれる基、nは1から3までの整数である。）

この一般式に含まれるヒドロシラン化合物を具体的に例示すると、メチルジクロルシラン、トリクロルシラン、フェニルジクロルシランの如きハロゲン化シラン類；メチルジエトキシシラン、メチルジメトキシシラン、フェニルジメトキシシラン、トリメトキシシラン、トリニトキシシランの如きアルコキシシラン類；メチルジアセトキシシラン、フェニルジアセトキシシラン、トリアセトキシシランの如きアシロキシシラン類；メチルジアミノキシシラン、トリアミノキシシラン、メチルジアミノシラン、トリアミノシラン等の各種シラン類が挙げられる。

用いるヒドロシラン化合物の量は、ビニル系樹脂中に含まれる炭素一炭素二重結合に対

し、任意量の使用が可能であるが、0.5～2倍モルの使用が好ましい。これ以上のシラン量の使用を妨げるものではないが未反応のヒドロシランとして回収されるだけである。

更に、本発明ではヒドロシラン化合物として安価な基礎原料で高反応性のハロゲン化シラン類が容易に使用できる。ハロゲン化シラン類を用いて得られるシリル基含有ビニル系樹脂は、空気中にばく露すると塩化水素を発生しながら常温で速やかに硬化するが、塩化水素による刺激臭の発生や、接触したり近接したりする物質を腐食する問題があり限定された用途にしか実用上使用できないので、更に親いてハロゲン官能基を他の加水分解性官能基に変換することが望ましい。

本発明の④法に使用されるビニル系樹脂としては、水酸基を含むビニル系化合物を除く以外、特に限定はなくアクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メタク

リル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル等のアクリル酸、メタクリル酸エステル；アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、フマル酸等のカルボン酸及び無水マレイン酸の様な酸無水物、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、の様なエポキシ化合物、ジエチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、アミノエチルビニルエーテルの様なアミノ化合物、アクリルアミド、メタクリルアミド、イタコン酸ジアミド、α-エチルアクリルアミド、クロトンアミド、フマル酸ジアミド、マレイン酸ジアミド、N-ブトキシメチルアクリルアミド、N-ブトキシメチルメタクリルアミド等のアミド化合物、アクリロニトリル、イミノールメタクリレート、スチレン、α-メチルスチレン、塩化ビニル、酢酸ビニル、アロビオン酸ビニル等から選ばれる共重合体を主成分とする樹脂が適当である。これらビニル化合物

の単独あるいは共重合体の製造時に、一部アクリル酸アリルやメタクリル酸アリル、ジアリルフタレート等をラジカル共重合させることにより、ビニル系樹脂中にヒドロシリル化反応の為の炭素一炭素二重結合の分子末端又は側鎖への導入が可能である。このために必要なモノマーの使用量は、目的とする樹脂中のシリル基の数に応じて任意に定めることができる。更に、α-オードデシルメルカプタンやα-オードデシルメルカプタンの如き連鎖移動剤を加えることにより分子量を調節することができる。これらビニル系化合物の重合の際は溶剤を使用しても、しなくてもよいが、使用する場合はエーテル類、炭化水素類、酢酸エステル類の如き非反応性の溶剤の使用が好ましい。

本発明においては、ヒドロシラン化合物を炭素一炭素二重結合に反応させる段階で遷移金属錯体の触媒を必要とする。遷移金属錯体触媒としては、白金・ロジウム・コバルト・

特開昭57-63351(5)

$$(n-C_8H_{17})_2Sn(SeCH_2CH_2COO)_2 \text{ 等 } \textcircled{D}$$
 $R_2Sn(\delta \sim CCO)$ 型化合物。
$$\{n-C_{17}H_{35}\}_2 \text{ Sn (SCH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{S)}_2$$
$$(n-C_4H_9)_2Sn(SCH_2CH_2SCH_2CH_2CH_2CH_2COOCH_3)_2$$

等の R_2Sn (S—S) 型の化合物。

$$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sn}(\text{SCH}_2\text{COOC}_4\text{H}_9\text{-iso})_2$$
$$(n-C_2H_5)_2Sn(SCH_2COOC_2H_5)_{2-n}, \text{ 等 } \textcircled{D}$$
 $R_2Sn(SCR_2COOR)_2$ 型化合物。

(γ -C₄H₉)₃Sn (SCH₂CCOCH₂H₁₇-130), 等の

 $\text{HSn}(\text{SCH}_2\text{CCOR})_2$ 型化合物。

($p\text{-C}_6\text{H}_{12}$)₂Sn = 5 等の R₂Sn = 2 型の化合物

等のメルカプチド型又はスルフィド型の有機銅化合物を使用することができる。

④ カルボン酸型有機錫化合物に①のメルカ
プチド型又はスルフィド型の有機錫化合物
を混合し使用する。カルボン酸型有機錫化
合物としては、 $(n-C_4H_9)_2Sn(COOCCH_2CH_2CH_2CH_3)_2$ 、
 $(n-C_4H_9)_2Sn(POCCH=CHCH_2CH_2CH_3)_2$ 、
 $(n-C_4H_9)_2Sn(OCCH_2CH_2CH_2CH_2CH_3)_2$ 、
 $(n-C_4H_9)_2Sn(OCCH=CHCH_2CH_2CH_3)_2$ 、
 $(n-C_4H_9)_2Sn(OCCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3)_2$ 、
 $(n-C_4H_9)_2Sn(OCCH=CHCH_2CH_2CH_2CH_3)_2$ 、

に示したものが使用される。

以上の特殊な硬化触媒を用いる場合、シリル基含有ビニル系樹脂は特に限定はなく、また触媒はシリル基含有ビニル系樹脂 100 重量部に対し、0.01 ~ 10 重量部使用される。

以上本発明の方法により、開放状態でのボツ
トライフの改修された組成物が得られるが、さ
らにオルトギ酸トリメチル、オルトギ酸トリエ
チル等のオルトギ酸トリアルキル、メチルトリ
エトキシシラン、メチルトリアセトキシシラン、
ビニルトリメトキシシラン、オルト珪酸テトラ
メチル、オルト珪酸テトラエチル等の加水分解
性有機シリコン化合物等の加水分解性エステル
化合物、及び又はメチルアルコール、ブチル
アルコール、アミルアルコール、セロソルブ等
のアルキルアルコールを含むことにより、さら
に改善がけられる。

本発明のシリル基含有ビニル系樹脂組成物は、
常態又は低溫硬化が可能であることから塗料又

 $S_0 = (0000, 31, -n)$ 等を使用することができ

る。カルボン酸型とメルカプチド型、スルフィド型有機錫化合物の混合割合は1:0.1~2.0、好ましくは1:0.1~1.0の範囲が良い。

④ カルボン酸型有機錫化合物に、有機カルボン酸又は酸無水物を混合して使用する。有機カルボン酸及び酸無水物としては、安息香酸、フタル酸、コハク酸、アジピン酸、マレ酸、酢酸、無水酢酸、無水マレイン酸、ピロメリツト酸、無水フタル酸、無水コハク酸、二無水ピロメリツト酸等を使用することができる。カルボン酸型有機錫化合物としては、①に示じたものが用いられるが $\text{Sn}(\text{OOC}_2\text{H}_5)_2$ の類は第1錫化合物に沈澱を生じ好ましくない。有機カルボン酸又は酸無水物化合物との混合割合は 1 : 0.1 ~ 2.0、好ましくは 1 : 0.1 ~ 1.0 の範囲がよい。

⑤ 有機カルボン酸又は酸無水物を使用する。
有機カルボン酸又は酸無水物としては、⑥

はコーティング剤として有用である。実際、実施例で示す様に常温で速かに硬化し表面光沢の優れた塗膜を与える。エチルシリケート等本発明のシリル基含有ビニル系樹脂と共縮合可能な化合物を添加することにより表面硬度等の物性向上を計ることも可能である。又、現在塗料、コーティング剤として用いられている種々の樹脂とブレンドすることが可能であり、例えばラツカー系塗料、アクリルラツカー系塗料、熱硬化アクリル塗料、アルキッド塗料、メタミン塗料、エポキシ塗料等と適切な割合で混合し使用することができ、現在用いられているこれら塗料、コーティング剤の密着性、耐候性等の物性を向上させることができる。

本発明のシリル基含有ビニル系樹脂組成物は、種々の充填剤、顔料等を混入することが可能である。充填剤、顔料としては、各種シリカ類・炭酸カルシウム・炭酸マグネシウム・酸化チタン・酸化鉄・ガラス繊維等種々のものが使用可能である。このようにして前記の用途だけを行

く、航空機、建築物、自動車、ガラス等の被覆組成物、密封組成物及び各種無機物の表面処理剤としても有用である。

次に本発明を具体的に実施例をもつて説明する。

実施例 1

90℃に加熱した90gのキシレン溶剤中に、スチレン30g、メタクリル酸アリル16g、メタクリル酸メチル20g、メタクリル酸n-ブチル19g、アクリル酸ブチル14g、無水マレイン酸4g、n-ドデシルメルカプタン2gにアゾビスイソブチロニトリル2gを溶かした溶液を滴下し、10時間反応させ、分子量8000のアリル型不飽和基含有のビニル系重合体を得られた。このものの赤外吸収スペクトルには 1648cm^{-1} の炭素-炭素二重結合による吸収及び 1780cm^{-1} の酸無水物の吸収が観測された。得られた重合体溶液から減圧下40gの溶剤を除去する。

得られたアリル型不飽和基含有のビニル系重

合体溶液から減圧下40gの溶剤を除去する。

実施例 4

70℃に加熱した70gのキシレン中に、スチレン30g、n-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン22g、メタクリル酸メチル52g、メタクリル酸n-ブチル15g、アクリル酸ブチル18g、アクリルアミド4g、n-ブタノール10g、n-ドデシルメルカプタン4gにアゾビスイソブチロニトリル2gを溶かした溶液を滴下し、10時間反応させ分子量6000のシリル基含有ビニル系樹脂を得た。

実施例 5

90℃に加熱した90gのキシレン中に、スチレン30g、n-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン22g、メタクリル酸メチル22g、メタクリル酸n-ブチル15g、アクリル酸ブチル18g、2-ヒドロキシエチルメ

特開昭57-63351(6)

合体溶液10gにトリメトキシシラン1.5g、塩化白金酸0.005gをインプロパノールに溶かした溶液を加え密封下90℃で6時間反応した。このものの赤外吸収スペクトルには 1648cm^{-1} の吸収は消えており、シリル基含有ビニル系重合体を得られた。

実施例 2

90℃に加熱した90gのキシレン中に、スチレン30g、n-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン22g、メタクリル酸メチル22g、メタクリル酸n-ブチル15g、アクリル酸ブチル15gにアゾビスイソブチロニトリル2gを溶かした溶液を滴下し、10時間反応させ分子量16000のシリル基含有ビニル系樹脂を得た。

実施例 3

90℃に加熱した90gのキシレン中に、スチレン30g、n-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン22g、メタクリル酸メチル22g、メタクリル酸n-ブチル15g、アクリル酸ブチル15gにアゾビスイソブチロニトリル2gを溶かした溶液を滴下し、10時間反応させ分子量16000のシリル基含有ビニル系樹脂を得た。

メタクリレート4g、n-ドデシルメルカプタン4gにアゾビスイソブチロニトリル2gを溶かした溶液を滴下し、10時間反応させ分子量6000のシリル基含有ビニル系樹脂を得た。

実施例 6

実施例5のn-ドデシルメルカプタン4g、2-ヒドロキシエチルメタクリレート4gの代わりに、n-ドデシルメルカプタン6g、アクリルアミド4g、無水マレイン酸2g、n-ブタノール10gを使用し同様に反応をおこない分子量5000のシリル基含有ビニル系樹脂を得た。

以上の実施例1～6で得られた樹脂溶液に、表1に示す添加剤及び硬化触媒を加え、塗膜粘度(フォードカップテストで15秒)にキシレンで希釈し、開放状態で皮張り又はゲル化までのポットライフを測定した。結果を表1に示す。

表 1

実施例	硬化触媒の種類	樹脂100部に対する配合部数	添加剤の種類	樹脂100部に対する配合部数	開放状態でのポットライフ
実施例1	*1 Stann JF-9B	5	メタノール *4 CSE	10 10	10時間以上
	Stann JF-9B	5	メタノール	10	"
実施例3	*2 OT Stann JF-9B	16 2.4	OSE	10	"
	OT	1	CSE	10	3時間で皮ばり
実施例4	Stann JF-9B	5	なし		10時間以上
実施例5	*3 DTL	5	メタノール OSE	10 10	3時間で皮ばり
	DTL	5	メタノール	10	"
	フタル酸	1	CSE	10	10時間以上
実施例6	Stann JF-9B	5	メタノール *5 CPM OSE	10 1 10	"

(注)

*1 Stann JF-9B : 三共有機錫製塩ビ用安定剤

主成分化学式: $(\text{C}_n\text{-BuIlyl})_2\text{Sn}(\text{SCH}_2\text{COOR})_2$ E は $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$

*2 OT : オクタノール

*3 DTL : ジブチル錫ジラウレート

*4 OSE : オルトステアレートテトラエチル

*5 OPM : オルトギ酸メリメナル

以上の結果から、不発明の組成物は開放状態でのポットライフが大巾に改善されていることがわかる。

特許手続補正書

昭和56年1月12日

特許庁長官 島田春樹 殿 達

1. 事件の表示

明細書 55 頁 特許番号 1390860

2. 発明の名称 ポットライフ改善された組成物

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 大阪市北区中之島三丁目2番4号

氏 名 (名称) 昭和化学工業株式会社

(394)

代表取締役 島 田 裕

4. 代理人

住 所 大阪市西成区西船場1丁目13番2号

氏 名 西成 井理士 浅野 真一

5. 補正命令の日付

6. 補正により増加する発明の数

7. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄 55 頁 1.1.1

8. 補正の内容

明細書 55 頁、第 5 行目、"分断性"と"同"に
"結合したシロ素"を加入す。

明細書、

10 頁、9 行目、"α-ブチルメチルカブタン"を
"α-ブチルメチルカブタン"に訂正す。

13 頁、5 行目、"シラン"と"ヒ"の間に、"、"を挿入し、
"トリクロロシラン"を加入す。

13 頁、下から 6 行目、

"ニ-アル"と"年"の間に、
"、" N-メチルアクリルアミド、70072
5900 (東亜合成 (株) 製) を加入す。

以 上